

PAT-NO: JP360098518A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 60098518 A

TITLE: VERTICAL MAGNETIC RECORDING MEDIUM AND ITS PRODUCTION

PUBN-DATE: June 1, 1985

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

TAKAHASHI, TOSHIRO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TAKAHASHI TOSHIRO	N/A

APPL-NO: JP58206378

APPL-DATE: November 2, 1983

INT-CL (IPC): G11B005/66, G11B005/858

US-CL-CURRENT: 204/192.2, 205/119

ABSTRACT:

PURPOSE: To increase a packing rate of a magnetic substance into a pore and improve productivity setting up electrolytic conditions so that the thickness of a residual barrier layer on the bottom of the pore is included in a specific range when the diameter of the pore is expanded up to a value satisfying conditions necessary for the magnetic characteristics of high density recording.

CONSTITUTION: To improve the magnetic substance packing rate, it is necessary to set up the thickness of the barrier layer after the expanding processing of the pore diameter to a value enabling current supply in a voltage impressed at the electrolytic deposition of the magnetic substance metal, i.e. 80∼280Å. The accelerating degree of dissolution of the barrier layer on the bottom part of the pore depends upon the conditions of electrolytic voltage, electrolytic time, etc. In the expanding processing of the pore diameter, constant current electrolysis is executed by small current, and when electrolytic voltage reduced in accordance with time passage reaches a prescribed voltage, the processing is switched to constant voltage electrolysis and the electrolysis is stopped when current is stabilized.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-98518

⑬ Int.Cl.⁴

G 11 B 5/66
5/858

識別記号

庁内整理番号

7350-5D
7314-5D

⑭ 公開 昭和60年(1985)6月1日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 垂直磁気記録媒体及び製造方法

⑯ 特願 昭58-206378

⑰ 出願 昭58(1983)11月2日

⑱ 発明者 高橋 俊郎 浜松市大瀬町350-29

⑲ 出願人 高橋 俊郎 浜松市大瀬町350-29

⑳ 代理人 弁理士 石井 光正

明細書

1. 発明の名称

垂直磁気記録媒体及び製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) アルミニウム又はその合金の陽極酸化皮膜に生成された微細孔(以下、ボアという。)中に磁性体となる金属を電解析析出してなる垂直磁気記録媒体において、バリア層厚さを80~280Åの範囲としたことを特徴とする垂直磁気記録媒体。

(2) アルミニウム又はその合金の陽極酸化皮膜に生成されたボアの径を浸漬処理により拡大し、そのボア中に磁性体となる金属を電解析析出してなる垂直磁気記録媒体の製造方法において、

ボア径拡大処理工程が

(イ) 微小電流による定電流電解を行ない、
(ロ) 徐々に低下する電解電圧がバリア層厚さ調整電圧になったときに定電圧電解に切り替え、

(ハ) 電流が安定したときに電解を打ち切ること

からなることを特徴とするバリア層厚さが80~280Åの範囲の垂直磁気記録媒体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

この発明は、アルミニウム(アルミニウム合金を含む。以下同じ。)の陽極酸化皮膜に生成するボア中に、磁性体となる金属を電解析析させてなる垂直磁気記録媒体及びその製造方法に関するものである。

本発明者は、これまでの研究の結果、垂直磁気記録媒体において高密度記録のために要求される基本的な磁気特性は、膜面に垂直方向の容易磁化方向を有すること、垂直方向の保磁力が約10000e以下であること、飽和磁束密度及び垂直方向の残留磁束密度がなるべく大きいこと、であることを明らかにし、また、陽極酸化皮膜のボア径、セル径、その両者の比、及び膜厚について、上記磁気特性を満たす条件を探し出し、

特開昭60- 98518(2)

これを特願昭58-138636号明細書(以下、先出願という。)で明らかにした。

ところが、皮膜の有孔率と飽和磁束密度から算出される、ボア中への磁性体充填率を調べたところ、及び皮膜断面を電子顕微鏡観察したところ、磁性体はボア中に100%詰まる訳ではなく、膜厚が厚くなる程、及び有孔率が大きくなる程、磁性体充填率が低下することが判明した。また、ボア中に析出する金属は、皆一様な長さに成長するのではなく、非常に不均一であることも判明した。

このことは、磁気記録媒体として用いる場合は、ミクロ的に見ると、各ボアに析出している磁性微粒子の磁気特性の不均一性、磁気記録媒体の表面を磁気ヘッドが走行する際のヘッドから各磁性体への距離の不均一性の原因となる。

これらの不都合を避けるためには、必然的に表面研削量が多くなり、生産性の低下を招く。

こうして、ボア中への磁性体充填率を上げることが大きな課題となつた。

出時の電解電圧と、バリア層厚さと、及び磁性体充填率との相互関係について、実験し考察した。

その結果、バリア層の厚さが析出される磁性体のボア中への充填率に大きく影響することが明らかになった。

バリア層厚さが80Å～280Åの範囲内では電解時に流れる電流が、磁性体金属塩の還元析出反応に有効に利用されるが、80Å以下あるいは280Å以上のバリア層厚さをもつ皮膜では他の反応、例えばガス発生反応、あるいはボアの外への析出などが生じ、磁性体のボア中への充填が効率良く生じないことがわかった。

ところで、本発明者が先の出願で明らかにしたように、高密度記録に適する磁気特性を得るための条件の一つとしてのセル径は400～1000Åである。従って、例えば、1000Åのセル径を得るために必要な浴電圧V_{dc}は、

$V_{dc} = 1000 \div 23 = 43V$ であり、従って、また、その場合のバリア層の厚みは、

従って、本発明は、ボア中への磁性体充填率の上昇が可能で、生産性の向上がもたらされる垂直磁気記録媒体及びその製造方法を提供することを目的とする。

アルミニウムの陽極酸化皮膜生成処理を行ないボーラス型皮膜を生成させると、ボアの底部に浴電圧1V当たり13～15Åのバリア層が形成される。そのボーラス皮膜のボア中に強磁性体を充填させるためには、強磁性体金属の塩を含む浴液中、例えばFeの場合FeSO₄浴液中で交流電解させる方法がとられる。その時、ボア中への電解析出反応はバリア層を電流が流れることにより起こるが、バリア層は絶縁体であり、バリア層生成厚み13～15Å/Vは通電限界である。従って、電解析出反応を起こすためには陽極酸化処理で生成されるバリア層厚さに応じてその通電限界を越える電圧をかける必要がある。それ以下では通電不可能、又は通電してもきわめて微量である。

本発明者は、磁性体金属のボア内への電解析

43V × 15Å/V = 652Å である。

そして、ボア径D_pは

$D_p = D_c \times k$ (k = 0.38…定数)

であるから、セル径D_cを1000Åとする場合のボア径は380Åであり、結局、直流電圧43Vで、1000Åのセル径を得る場合は、第1図に示すように、ボーラス層1のボア2の径が380Å、バリア層3の厚みが625Åとなる。

しかし、このボア径D_pは先出願の発明によれば、高密度記録のための磁気特性を備える要件(D_p = 400～1000Å)を満たさないので、先出願でも述べているように、陽極酸化処理後のアルミニウムを、弱酸浴液中に浸漬して、ボア径を拡大する処理を行ない、例えば、第1図に鉛線で示すようにボア径を前記380Åから580Åに拡大すると、その場合にも、バリア層厚みは552Åもある。

従って、磁性体充填率を向上させるには、ボア径拡大処理後におけるバリア層厚みを、磁性

体金属の電解析出時の印加電圧において過電可能な値、すなわち、前記のように、80～280Åにする必要がある。

ポア径拡大処理におけるポア内壁面の溶解状況を電子顕微鏡により観察した結果、第2図に一点鎖線で示すように、時間の経過とともに、ポアのアルミ基材Aから遠い内壁面での溶解速度よりもアルミ基材に近い内壁面すなわち、バリア層に進入している内壁面での溶解速度が、増加することが判明した。これは、バリア層の溶解によりポア底部における抵抗値が低下し、ポアの他の部分よりも底部における通電量が増大して、溶解が促進されるためと思われる。

このポア底部におけるバリア層溶解の促進の程度は、電解電圧、電解時間などの条件に依存する。

従って、この製造方法発明の目的は、ポア径拡大処理において、ポア径が先出願で紹介した、高密度記録のための磁気特性を得るに必要なポア径についての条件を満たすポア径、(上記の

99.99% H18、厚さ95μm、サイズ3×4cm、処理面積0.26dm²の高純度アルミ箔をサンプル材料として、5% NaOH水溶液中で80°Cで10秒間アルカリエッティング後、純水で水洗いし、5% HNO₃水溶液中で、室温にて1分間、中和及びディスマット処理をし、再び純水で水洗いして前処理を行ない、続いて、浴組成3重量% シュウ酸の電解浴、浴温20°C、サンプルを挿む形で両側に配置したカーボンを陰極に用い、A-1～10については電解電圧38V(セル径900Åに相当) B-1～13については電解電圧48V(セル径1100Åに相当)で陽極酸化処理を行なって、膜厚3μm(電流密度と電解時間より算出)の酸化皮膜を生成した。

(b) ポア径拡大処理(浸漬処理)

浴組成が5重量%のスルファミン酸と1重量%のリン酸、浴温30°Cの処理浴にA-1～10については19分間、浸漬して、ポア内壁面を溶解し、ポア径を420Å、有孔率α=1.9。

特開昭60-98518(3)

例では580Åに拡大されたときに、ポア底部の残存バリア層厚さが、80～280Åの範囲内になるように、上記電解条件を設定すれば、達成される。

上記の見地より、本発明者は、バリア層厚さを調整するための各種の実験を行なった結果、ポア径拡大処理において、微小電流による定電流電解を行ない、時間経過とともに低下する電解電圧が、所定の電圧(バリア層厚さ調整電圧)になったときに、定電圧電解に切り換え、電流が安定したときに、電解を打ち切ることにより、次工程の電解析出において、最大の磁性体充填率が得られることを見出した。

次に、本発明の実施例について説明する。

I 実験方法

表1のサンプル番号A-1～10及びB-1～13について、下記の要領で、酸化皮膜生成処理、ポア径拡大処理及び磁性体充填処理を行なった。

(a) 酸化皮膜生成処理

8%とした。同様にB-1～13については69分間浸漬してポア径800Åα=48%の皮膜を得た。

同時に、約23mA/dm²の微小電流による定電流電解を行なった。これは、バリア層に電界をかけることにより、バリア層溶解速度を速めることを目的とする。電解電圧はバリア層溶解の進行とともに徐々に低下するので、所定の電圧(バリア層厚さ調整電圧、以下、VVという。)になったときに、定電圧電解に切り換え、約2分間後の電流が安定したときに、電解を打ち切った。

(c) 磁性体充填処理(電解析出)

浴組成が0.2mol/Lのモール塩(FeS_{0.4}(NH₄)₂SO₄·6H₂O)、30g/Lのホウ酸、浴温20°C、pH値3.6～3.7の電解浴中で、不完全交流を用い、オシロスコープでリサージュ波形をモニターしながら、電解を行なった。右側(鉄が析出する側)ピーク電流を260mA(1.0A/dm²)の一定

にし、④側ピーク電流はリサージュ波形の安定する値に任意に設定したが、ほぼ60~70mAの範囲になった。

II 測定及び計算方法

1) バリア層厚さ

バリア層厚さ調整電圧VVを変化させて、形成されるバリア層の厚さを、透過電子顕微鏡による断面写真から求めた。

2) 磁気特性測定

得られた磁性膜を事務用のパンチで6φ円盤に打ち抜き、6枚重ねてサンプルとし、磁気特性を測定した。なお、飽和磁束密度Bs及び残留磁束密度Brは皮膜全体（アルミナ部分を含む）での値とした。

ポア中磁性体充填率の計算は、析出物が純鉄であると仮定して、下記の方法により行なった。

$$\text{ポア中鉄充填率} = \frac{\text{皮膜の飽和磁束密度}}{\text{純鉄の飽和磁束密度} \times \text{有孔率}} \times 100\%$$

（純鉄の飽和磁束密度は21500 Gaussとした。）

III 実験結果

上記サンプル番号A-1~10及びB-1~13に対して、バリア層厚さ調整電圧を種々変えた場合のバリア層厚さ、着色の様子、磁気特性及びポア中鉄充填率は、表1、2に示す通りである。

表 1

サンプル番号	VV (V)	バリア層厚さ (Å)	着色の様子				磁気特性				ポア中鉄充填率 (%)
			均一性	電流安定電圧	ガス発生	表面状況に析出物	Hc 上段(⊥) 下段(=) Oe	Bs 上段(⊥) 下段(=) G	Br 上段(⊥) 下段(=) G	Br/Bs 上段(⊥) 下段(=)	
A-1	4	56	×	×	×	○	775 463	348 360	7.5 5.7	0.216 0.158	8
			○	○	○	○	1006 319	2048 2086	64.8 11.7	0.316 0.056	
2	6	84	○	○	○	○	1043 388	2004 2035	65.1 13.3	0.325 0.065	4.9
			○	○	○	○	981 344	2237 2275	68.0 12.8	0.304 0.056	
3	8	112	○	○	○	○	983 330	2263 2301	68.6 12.4	0.303 0.054	4.8
			○	○	○	○	963 288	1953 1978	59.4 9.8	0.304 0.050	
4	10	140	○	○	○	○	955 273	1978 2010	59.7 8.8	0.302 0.044	5.3
			○	○	○	○	988 —	1963 —	61.7 —	0.31 —	
5	12	168	○	○	○	○	1000 —	1981 —	63.6 —	0.32 —	5.4
			○	○	○	○	988 —	1963 —	61.7 —	0.31 —	
6	14	196	○	×	×	○	963 288	1953 1978	59.4 9.8	0.304 0.050	4.6
			○	×	×	○	955 273	1978 2010	59.7 8.8	0.302 0.044	
7	16	224	○	×	×	○	988 —	1963 —	61.7 —	0.31 —	4.6
			○	×	×	○	— —	— —	— —	— —	
8	18	252	○	×	×	×	— —	— —	— —	— —	4.6
			○	×	×	×	— —	— —	— —	— —	
9	20	280	○	×	×	×	— —	— —	— —	— —	4.7
			○	×	×	×	988 —	753 —	30.9 —	0.41 —	
10	24	336	×	×	×	×	— —	— —	— —	— —	1.8
			○ 良好 好 良 好 有	○ × 不安定 定 定 定	○ × 無有 有 有 有	○ × 無有 有 有 有	— —	— —	— —	— —	

表 2

サンプル番号	Vv (V)	バリア層厚さ (Å)	着色の様子				磁気特性				ボア充中鉄充填率 (%)
			均一性	電流一定電圧	ガス発生	表面状態に出来物	Hc 上段(⊥) 下段(=) Oe	Bs 上段(⊥) 下段(=) G	Br 上段(⊥) 下段(=) G	Br/Bs 上段(⊥) 下段(=)	
B-1	2	28	×	×	×	×	—	352	—	—	4
							—	395	—	—	
2	3	42	○	×	○	○	244	2120	83	0.039	22
							131	2280	90	0.039	
3	4	56	○	×	○	○	275	3225	151	0.047	34
							106	3488	111	0.032	
4	6	84	○	○	○	○	269	4784	228	0.048	49
							123	5062	142	0.028	
5	8	112	○	○	○	○	263	4630	216	0.047	47
							113	4850	130	0.027	
6	10	140	○	○	○	○	266	5406	222	0.041	55
							129	5680	167	0.029	
7	12	168	○	○	×	×	273	3950	191	0.048	41
							110	4180	108	0.026	
8	14	196	○	○	○	○	281	4938	216	0.044	51
							138	5220	160	0.031	
9	16	224	○	○	×	○	288	5030	240	0.048	50
							148	5185	160	0.031	
10	18	252	○	×	×	×	271	5123	228	0.045	52
							113	5390	139	0.026	
11	20	280	○	×	×	×	281	4830	213	0.044	49
							110	5092	130	0.026	
12	22	308	○	×	×	×	288	3610	157	0.043	38
							106	3873	99	0.026	
13	24	336	×	×	×	×	—	432	—	—	5
							—	470	—	—	

○
X
好
良
之
有
○
X
安
定
定
無
有
○
X
無
有

IV 結論

図面第3図は、表1、2に基いて、バリア層厚さとボア中鉄充填率の関係を示したものである。同図は、ボア中鉄充填率が最大の点を1.0として規格化を行ってある。また、図中○はサンプルA ($D_c = 900\text{ \AA}$, $D_p = 420\text{ \AA}$, Δ はサンプルB ($D_c = 1100\text{ \AA}$, $D_p = 800\text{ \AA}$)である。同図によると、バリア層厚さ $140\text{ \AA} \sim 180\text{ \AA}$ の時、充填率が最大となり、 80 \AA 以下及び 280 \AA 以上では急激に低下することがわかる。従って、磁性体をボア中に析出させて得られる垂直磁気記録媒体におけるバリア層厚さとして $80\text{ \AA} \sim 280\text{ \AA}$ が適当である。

4. 図面の簡単な説明

第1図及び第2図はアルミニウム酸化皮膜の拡大模写図であり、第1図はボア径拡大処理の前と後の状態を示し、第2図はボア径拡大処理における特異な現象を説明するものである。

第3図はバリア層厚さとボア中鉄充填率との関係を示した図である。

1 … ポーラス層

2 … ボア

3 … バリア層

A & … アルミニウム基材

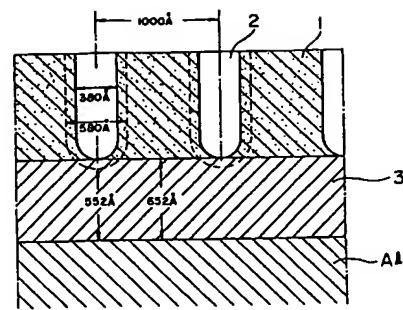
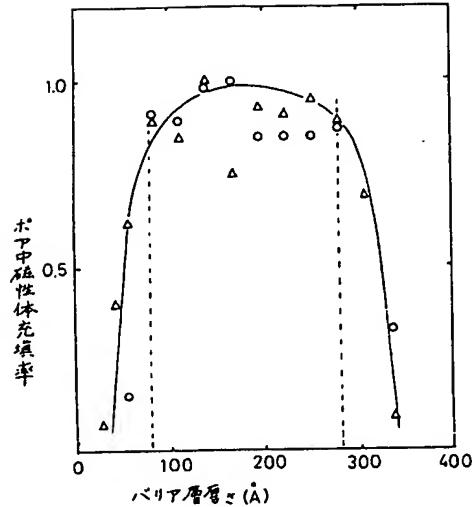
特許出願人 高橋 俊郎

代理人 弁理士 石井光正

正規代理
印

第 1 図

第 3 図



第 2 図

